

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) OPIS PATENTOWY (19) PL (11) 162441

(13) B1

(21) Numer zgłoszenia: 283199

(22) Data zgłoszenia: 03.01.1990

(51) IntCl<sup>5</sup>:  
C07D 319/06  
C11D 1/26

(54) Sposób wytwarzania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 2,5-di oraz 2,2,5-tripodstawionych 5- hydroksymetylo -1,3-dioksanów

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
15.07.1991 BUP 14/91

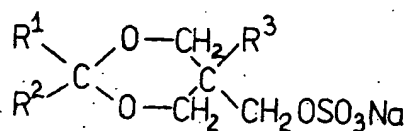
(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
31.12.1993 WUP 12/93

(73) Uprawniony z patentu:  
Politechnika Wrocławska, Wrocław, PL

(72) Twórcy wynalazku:  
Andrzej Piasecki, Wrocław, PL  
Bogdan Burczyk, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:  
Politechnika Wrocławska, Dział  
Wynalazczości i Ochrony Patentowej.  
Rzecznik pat. D. Guzikowska,  
50-370 Wrocław, PL

(57) 1. Sposób wytwarzania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 2,5-di oraz 2,2,5-tripodstawionych 5-hydroksymetylo-1,3-dioksanów o ogólnym wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, w którym a stanowi liczbę od 5 do 15 lub podstawnik alkilofenylowy R<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, w którym R<sup>1</sup> stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, w którym b stanowi liczbę od 0 do 12, R<sup>2</sup> stanowi H, prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, w którym c stanowi liczbę od 1 do 8, bądź R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> stanowią łącznie podstawnik cykloalkilowy C<sub>d</sub>H<sub>2d</sub>, w którym d stanowi liczbę od 5 do 12, R<sup>3</sup> stanowi łańcuch węglowodorowy C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, w którym e stanowi liczbę 1 lub 2, **znamienny tym, że** pochodną 1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 2, w którym R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> mają powyżej podane znaczenia, w roztworze rozpuszczalnika, najlepiej czterochloru węgla, zawierającego dodatek pirydyny, w temperaturze 260-320 K, najlepiej 270-280 K, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym, przy czym stosunek molowy pochodnej 1,3-dioksanu do kwasu chlorosulfonowego i do pirydyny zawiera się w granicach od 1:1:2.1 do 1:1.1:2.5, a po zakończonej reakcji z mieszaniny reakcyjnej odparowuje się rozpuszczalnik i pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu NaOH, NaHCO<sub>3</sub> lub Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a po odparowaniu rozpuszczalnika, utworzone powierzchniowo aktywne siarczany sodowe oczyszcza się.



wzór 1

PL 162441 B1

# Sposób wytwarzania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 2,5-di- oraz 2,2,5-tripodstawionych 5-hydroksymetylo-1,3-dioksanów

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 2,5-di- oraz 2,2,5-tripodstawionych 5-hydroksymetylo-1,3-dioksanów o ogólnym wzorze 1, w którym  $R^1$  stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy  $C_aH_{2a+1}$ , w którym  $a$  stanowi liczbę od 5 do 15 lub podstawnik alkilofenylowy  $R^4C_6H_4$ , w którym  $R^4$  stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy  $C_bH_{2b+1}$ , w którym  $b$  stanowi liczbę od 0 do 12,  $R^2$  stanowi H, prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy  $C_cH_{2c+1}$ , w którym  $c$  stanowi liczbę od 1 do 8, bądź  $R^1$  i  $R^2$  stanowią łącznie podstawnik cykloalkilowy  $C_dH_{2d}$ , w którym  $d$  stanowi liczbę od 5 do 12,  $R^3$  stanowi łańcuch węglowodorowy  $C_eH_{2e+1}$ , w którym  $e$  stanowi liczbę 1 lub 2, **znamienny tym**, że pochodne 1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 2, w którym  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  mają powyżej podane znaczenia, w roztworze rozpuszczalnika, najlepiej czterochlorku węgla, zawierającego dodatek pirydyny, w temperaturze 260-320 K, najlepiej 270-280 K, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym, przy czym stosunek molowy pochodnej 1,3-dioksanu do kwasu chlorosulfonowego i do pirydyny zawiera się w granicach od 1:1:2.1 do 1:1.1:2.5, a po zakończonej reakcji z mieszaniny reakcyjnej odparowuje się rozpuszczalnik i pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu NaOH,  $NaHCO_3$  lub  $Na_2CO_3$ , a po odparowaniu rozpuszczalnika, utworzone powierzchniowo aktywne siarczany sodowe oczyszcza się.

2. Sposób wytwarzania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 2,5-di- oraz 2,2,5-tripodstawionych 5-hydroksymetylo-1,3-dioksanów o ogólnym wzorze 1, w którym  $R^1$  stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy  $C_aH_{2a+1}$ , w którym  $a$  stanowi liczbę od 5 do 15 lub podstawnik alkilofenylowy  $R^4C_6H_4$ , w którym  $R^4$  stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy  $C_bH_{2b+1}$ , w którym  $b$  stanowi liczbę od 0 do 12,  $R^2$  stanowi H, prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy  $C_cH_{2c+1}$ , w którym  $c$  stanowi liczbę od 1 do 8, bądź  $R^1$  i  $R^2$  stanowią łącznie podstawnik cykloalkilowy  $C_dH_{2d}$ , w którym  $d$  stanowi liczbę od 5 do 12,  $R^3$  stanowi łańcuch węglowodorowy  $C_eH_{2e+1}$ , w którym  $e$  stanowi liczbę 1 lub 2, **znamienny tym**, że pochodne 1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 2, w którym  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  mają wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, najlepiej czterochlorku węgla, w temperaturze 260-320 K, najlepiej 270-280 K, poddaje się reakcji z trójtlenkiem siarki, korzystnie w postaci kompleksu trójtlenek siarki-pirydyna, przy czym stosunek molowy pochodnej 1,3-dioksanu do tego kompleksu zawiera się w granicach od 1:1 do 1:1, 1 a po zakończonej reakcji z mieszaniny odparowuje się rozpuszczalnik i pozostałość wprowadza do alkoholowo-wodnego roztworu NaOH,  $NaHCO_3$  lub  $Na_2CO_3$ , a po odparowaniu rozpuszczalnika wytworzone powierzchniowo aktywne siarczany sodowe ewentualnie oczyszcza się.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 2,5-di- oraz 2,2,5-tripodstawionych 5-hydroksymetylo-1,3-dioksanów o ogólnym wzorze 1, w którym  $R^1$  stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy  $C_aH_{2a+1}$ , w którym  $a$  stanowi liczbę od 5 do 15 lub podstawnik alkilofenylowy  $R^4C_6H_4$ , w którym  $R^4$  stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy  $C_bH_{2b+1}$ , w którym  $b$  stanowi liczbę od 0 do 12,  $R^2$  stanowi H, prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy  $C_cH_{2c+1}$ , w którym  $c$  stanowi liczbę od 1 do 8, bądź  $R^1$  i  $R^2$  stanowią łącznie podstawnik

cykloalkilowy  $C_dH_{2d}$ , w którym  $d$  stanowi liczbę od 5 do 12,  $R^3$  stanowi łańcuch węglowodorowy  $C_eH_{2e+1}$ , w którym  $e$  stanowi liczbę 1 lub 2.

Pochodne te wykazują aktywność powierzchniową na granicach międzyfazowych i dzięki temu mogą znaleźć zastosowanie jako składniki aktywne środków piorących, zwilżających, spieniających, emulgujących, myjących, dyspergujących, samodzielnie lub w mieszaninach z innymi związkami powierzchniowo aktywnymi.

Istota wynalazku polega na tym, że pochodną 1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 2, w którym  $R^1, R^2, R^3$  mają wyżej podane znaczenia, w roztworze rozpuszczalnika, najlepiej czterochlorku węgla, zawierającego dodatek pirydyny, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym przy czym stosunek molowy pochodnej 1,3-dioksanu do kwasu chlorosulfonowego i do pirydyny zawiera się w granicach od 1:1:2.1 do 1:1.1:2.5, bądź pochodną 1,3-dioksanu w roztworze rozpuszczalnika, najlepiej czterochlorku węgla, poddaje się reakcji z trójtlenkiem siarki, korzystnie w postaci kompleksu: trójtlenek siarki-pirydyna, przy czym stosunek molowy pochodnej 1,3-dioksanu do kompleksu trójtlenek siarki-pirydyna zawiera się w granicach od 1:1 do 1:1.1, najlepiej w temperaturze 270-280 K, a po zakończonej reakcji odparowuje się rozpuszczalnik i pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu NaOH,  $NaHCO_3$  lub  $Na_2CO_3$ , a po odparowaniu rozpuszczalnika utworzone powierzchniowo aktywne siarczany sodowe pochodnych 1,3-dioksanu ewentualnie oczyszcza się ogólnie przyjętymi sposobami.

Zasadniczymi korzyściami wynikającymi z zastosowania sposobu wytwarzania nowych, powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1 według wynalazku są: wytwarzanie łatwo degradowalnych chemicznie związków powierzchniowo aktywnych ze względu na obecność w ich cząsteczkach wiązania acetalowego, co czyni je mało uciążliwymi dla środowiska naturalnego, wysoka aktywność powierzchniowa produktów, dostępność surowców, łatwość prowadzenia reakcji siarczania, wysoka a często ilościowa wydajność reakcji oraz łatwość oczyszczania produktów końcowych.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wykonania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 1,3-dioksanu oraz na rysunku, na którym schemat 1 przedstawia reakcję pochodnej 1,3-dioksanu z kwasem chlorosulfonowym, natomiast schemat 2 przedstawia reakcję pochodnej 1,3-dioksanu z kompleksem trójtlenek siarki-pirydyna, prowadzących po zalkalizowaniu za pomocą NaOH,  $NaHCO_3$  lub  $Na_2CO_3$ , do diastereomerycznych mieszanin powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 1,3-dioksanu.

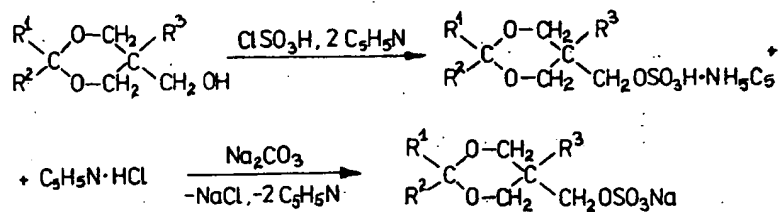
**P r z y k ł a d I.** Do roztworu 0.050 kg (0.217 mola) mieszaniny diastereomerycznych pochodnych 2-heptylo-5-hydroksymetylo-5-metylo-1,3-dioksanu w  $0.4 \text{ dm}^3$  czterochlorku węgla i  $0.044 \text{ dm}^3$  pirydyny wkrapla się w temperaturze 270-275 K w ciągu 1 godz. 0.0265 kg (0.228 mola) kwasu chlorosulfonowego, intensywnie mieszając mieszaninę reakcyjną. Po wkropleniu całości kwasu chlorosulfonowego mieszanie kontynuuje się dodatkowo przez 3-4 godz. podnosząc stopniowo temperaturę reakcji do temperatury pokojowej. Po odparowaniu rozpuszczalnika, pozostałość wprowadza się stopniowo do  $0.4 \text{ dm}^3$  alkoholowo-wodnego (3:1) roztworu zawierającego 0.0185 kg (0.463 mola) NaOH, w temperaturze 270-275 K. Po odparowaniu rozpuszczalnika, stałą pozostałość przemywa się  $4 \times 0.15 \text{ dm}^3$  wrzącego alkoholu etylowego. Po odparowaniu rozpuszczalnika i/lub krystalizacji z układu alkohol etylowy: alkohol izopropylowy = 1:3, uzyskuje się 0.0703 kg (97.5% mol) mieszaniny diastereometrycznych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych 2-heptylo-5-hydroksymetylo-5-metylo-1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1, w którym  $R^1 = n-C_7H_{15}$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = CH_3$ . Wzór sumaryczny  $C_{13}H_{25}SO_6Na$ ; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 46.98, 7.58, 9.63%; wyznaczona, odpowiednio, 46.8, 7.8, 9.7%; temperatura topnienia 436.5 - 438.5 K (rozkład); napięcie powierzchniowe 1% wodnego roztworu  $49.1 \text{ mNm}^{-1}$ .

**P r z y k ł a d II.** Do roztworu 0.050 kg (0.1745 mola) mieszaniny diastereomerycznych pochodnych 2-undecylo-5-hydroksymetylo-5-metylo-1,3-dioksanu w  $0.4 \text{ dm}^3$  czterochlorku węgla wprowadza się przy intensywnym mieszaniu w temperaturze 275-280 K, porcjami, w ciągu 1,5 godz., 0.0306 kg (0.192 mola) kompleksu trójtlenek siarki-pirydyna. Po wprowadzeniu

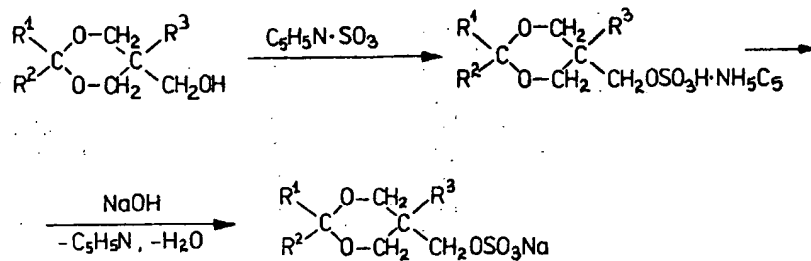
całości kompleksu mieszanie kontynuuje się dodatkowo przez 5-6 godz. podnosząc stopniowo temperaturę reakcji do temperatury pokojowej. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość wprowadza się stopniowo do 0.4 dm<sup>3</sup> alkoholowo-wodnego (3:1) roztworu zawierającego 0.1 mola Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w temperaturze 270-275 K. Po odparowaniu rozpuszczalnika i pirydyny uzyskuje się 0.0672 kg (99.1% mola) mieszaniny diastereomerycznych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych 2-undecylo-5-hydroksymetylo-5-metylo-1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> = n-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>. Wzór sumaryczny C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>SO<sub>6</sub>Na; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 52.56, 8.56, 8.24%; wyznaczona, odpowiednio, 52.8, 8.9, 8.2%; temperatura topnienia 433-437 K (rozkład); napięcie powierzchniowe 0.1% wodnego roztworu 42.8 mNm<sup>-1</sup>.

**Przykład III.** Do roztworu 0.050 kg (0.217 mola) mieszaniny diastereomerycznych pochodnych 2-amilo-2-etylo-5-hydroksymetylo-5-metylo-1,3-dioksanu w 0.4 dm<sup>3</sup> czterochloru węgla wprowadza się przy intensywnym mieszaniu w temperaturze 275-280 K, porcjami, w ciągu 2 godz., 0.0363 (0.228 mola) kompleksu trójtlenek siarki-pirydyna. Postępując dalej analogicznie jak w przykładzie II uzyskuje się 0.055 kg (76.2% mol) mieszaniny diastereomerycznych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych 2-amilo-2-etylo-5-hydroksymetylo-5-metylo-1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> = n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>. Wzór sumaryczny C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>6</sub>Na; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 46.98, 7.58, 9.63%; wyznaczona, odpowiednio, 47.0, 7.4, 9.5%; temperatura topnienia 468-472 K (rozkład); napięcie powierzchniowe 1% wodnego roztworu 54.2 mNm<sup>-1</sup>.

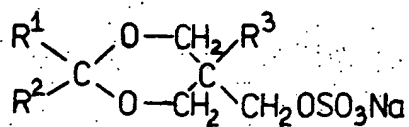
**Przykład IV.** Do roztworu 0.050 kg (0.216 mola) mieszaniny diastereomerycznych pochodnych 2-/4-metylofenylo/-5-hydroksymetylo-5-etylo-1,3-dioksanu w 0.4 dm<sup>3</sup> czterochloru węgla i 0.64 dm<sup>3</sup> pirydyny, wkrapla się w temperaturze 270-275 K w ciągu 1,5 godz. 0.0264 kg (0.227 mola) kwasu chlorosulfonowego, intensywnie mieszając mieszaninę reakcyjną. Postępując dalej analogicznie jak w przykładzie I uzyskuje się 0.0373 kg (51.0% mol) mieszaniny diastereomerycznych, powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych 2-/4-metylofenylo/-5-hydroksymetylo-5-etylo-1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> = R<sup>4</sup> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>4</sup> = 4 - CH<sub>3</sub>. Wzór sumaryczny C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>SO<sub>6</sub>Na; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 49.70, 5.66, 9.46%, wyznaczona, odpowiednio, 49.4, 5.9, 9.5%; temperatura topnienia 471.5-476 K (rozkład); napięcie powierzchniowe 1% wodnego roztworu 58.5 mNm<sup>-1</sup>.



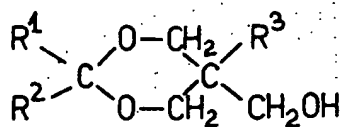
schemat 1



schemat 2



wzór 1



wzór 2